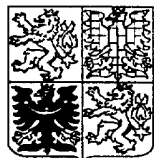


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2761-95**

(22) Přihlášeno: **20. 04. 94**

(30) Právo přednosti:
22. 04. 93 DE 93/4313673

(40) Zveřejněno: **13. 03. 96**
(Věstník č. 3/96)

(47) Uděleno: **21. 10. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(86) PCT číslo: **PCT/DE94/00513**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/24042**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 01 B 3/40

B 01 J 21/06

B 01 J 23/56

B 01 J 23/76

(73) Majitel patentu:

MANNESMANN AG, Düsseldorf, DE;
K.T.I.Group, Zoetermeer, NL;

(72) Původce vynálezu:

Seshan Kulathu Iyer, Hengelo, NL;
Ross Julian Richard, Limerick, IE;
Mercera Patrick Dennis L., Enschede, NL;
Xue Erzeng, Enschede, NL;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:

Použití katalyzátoru pro výrobu
syntézního plynu

(57) Anotace:

Použití katalyzátoru, sestávajícího z oxidového nosiče a 0,1 až 7,0 % hmotnostních povlaku z alespoň jednoho kovu ze skupiny, tvořené platinou, niklem, palladiem a kobaltem, s tím,

- že nosič je tvořen z nejméně 80 % hmotnostních, výhodně nejméně 90 % hmotnostních z oxidu zirkoničitého, který byl před nanesením povlaku kalcinován při teplotě maximálně 670 °C,

- že nosič byl tepelně stabilizován příměsí podílu 0,5 až 10 % molových jednoho nebo více oxidů prvků ze skupiny, zahrnující yttrium, lanthan, hliník, vápník, cer a křemík

a

- že povlak byl nanesen suchou impregnací nebo mokrou impregnací nosiče adsorpcí potahové látky ve formě komplexní sloučeniny v rozpouštědle a následujícím odpařením rozpouštědla, přičemž získaný materiál byl potom kalcinován při teplotě maximálně 650 °C,

pro výrobu syntézního plynu reakcí oxidu uhličitého a methanu a/nebo jiného lehkého uhlovodíku.

Použití katalyzátoru pro výrobu syntézního plynuOblast techniky

5

Vynález se týká použití katalyzátoru pro výrobu syntézního plynu ve formě oxidu uhelnatého a vodíku reakcí oxidu uhličitého a methanu a/nebo jiného lehkého uhlovodíku.

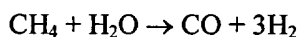
10

Dosavadní stav techniky

Spalování fosilních paliv ve formě uhlí, ropy, zemního plynu nebo z nich vyrobených sekundárních paliv, které probíhá především v průmyslu, vede ke stoupajícímu obsahu CO₂ v atmosféře. Protože CO₂ patří k tak zvaným skleníkovým plynům, vedou již relativně malá zvýšení koncentrace ke klimatickým změnám v celosvětovém měřítku. Již nyní je pozorováno zvýšení průměrné teploty v atmosféře a pro příští léta se očekává další zvýšení s následkem možných četnějších a prudších přírodních katastrof (např. období sucha, záplavy, bouře). Jsou proto vyvíjeny značné snahy o zmírnění tempa dalšího přírůstku CO₂-koncentrace. V první řadě byly činěny pokusy o toto snížení snížením spotřeby energie. Pro odpovídající ovlivnění je ze strany některých států uplatňováno například zvýšení daní na energii, jejichž výška se stanoví podle množství CO₂ uvolňovaného při spotřebě energie. Další možnost jak snížit uvolnění CO₂ spočívá v tom, že se tento plyn vrací a znovu využívá, například také pro výrobu jiných produktů.

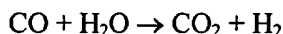
25

V řadě chemických postupů se používá syntézní plyn (CO + H₂). Tento syntézní plyn může být vyroben rozdílnými způsoby. Nejvyužívanější metoda spočívá v reformování methanu. Toto vede k produktu s poměrem H₂/CO₂, odpovídajícím reakci :



30

Poměr H₂/CO může být také dále posunut k větším hodnotám zvýšením vsádky H₂ vzhledem k nasazenému množství CH₄.

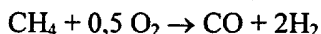


35

Tímto způsobem vyrobený syntézní plyn je zvláště vhodný pro syntézu methanolu, který se opět dále může přeměňovat na jiné petrochemické produkty.

40

Částečná oxidace methanu kyslíkem představuje jiný způsob výroby syntézního plynu a vyznačuje se poměrem H₂O/CO₂:

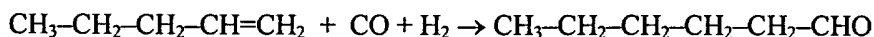


45

Takový syntézní plyn je vhodný zejména pro Fischer-Tropschovu syntézu, která vyžaduje poměr H₂/CO asi 1,7 až 2,5.

Produkce alkoholů je další důležitou oblastí použití syntézního plynu. Alkoholy se vyrábějí hydroformylací α-olefinů vyrobených podle reakce:

50

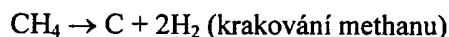
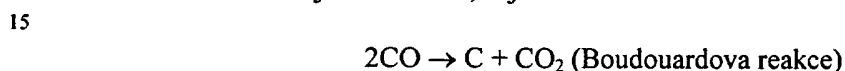


Aldehyd se potom hydrogenuje na požadovaný alkohol. Při tomto výrobním postupu je potřebný poměr H₂/CO asi 1. Možnost vyrobit takový syntézní plyn, je zplyňování uhlí.

Další možnost, jak vyrobit takový syntézní plyn s poměrem H_2/CO 1, představuje reakce CO_2 s CH_4 :



Je známo, že tato reakce probíhá např. při 500 °C a při zvýšeném tlaku za přítomnosti katalyzátoru. Protože takový způsob až dosud nemá žádný praktický význam, týká se poměrně málo publikací této tematiky (např. Chem. Eng. Science. 1988, č. 11, str. 3049-3062 a Chem. Eng. Science, 1989, č. 12, str. 2852-2829). Jako vhodné katalyzátory se uvádějí kovy Ni, Pt, Rh a Pd, přičemž tyto prvky jsou naneseny na nosiči, který je tvořen Al_2O_3 nebo SiO_2 . V laboratorním měřítku je možno snadno prokázat významnou účinnost takových katalyzátorů. Pro komerční použití jsou však nevhodné. Důvodem je, že působením katalyzátoru dochází také k nežádoucím vedlejším reakcím, zejména:



Tyto vedlejší reakce jsou nežádoucí proto, že vedou k uvolnění uhlíku, který se usazuje na katalyzátoru (koksování) a jeho účinnost ještě více snižuje (deaktivace). Koksování může být sice potlačeno drastickým zvýšením množství CO_2 nad stechiometrické množství potřebné pro nasazený CH_4 , ale toto je samozřejmě spojeno s nutností oddělení větších přebytečných množství CO_2 z vyrobeného syntézního plynu a jeho navrácení do procesu. Hospodárnost takového způsobu je díky dalším nákladům problematická.

Pro potlačení sklonu ke koksování je známo nechat probíhat reakci mezi CO_2 a CH_4 za přítomnosti vodní páry. Toto také ovlivňuje hospodárnost postupu, aniž by se z technického hlediska dosáhlo uspokojivých výsledků.

V DE 4102185 A1 je popsán katalytický systém pro výrobu syntézního plynu reformováním lehkých uhlovodíků s CO_2 , při kterém se používá jako katalyticky účinná povrstvovací látka kov nebo sloučenina kovů skupiny platiny. Jako výhodné kovy jsou uváděny rhodium, ruthenium a iridium. Tyto kovy se nanášejí na oxidový nosič, který je vybrán ze skupiny Al, Mg, Zr, Si, Ce a/nebo La. Příklady provedení jsou omezeny na nosiče MgO_2 a Al_2O_3 . Před nanesením povrstvovacího materiálu na nosič se tento předem povleče oxidem křemičitým. Při nanesení povrstvovací látky sama probíhá chemická reakce použitých materiálů ve formě heterogenní reakce pevná látka-kapalina, přičemž je nutno udržovat atmosféru CO nebo inertní atmosféru. Pak se takto získaný materiál známým způsobem suší a kalcinuje. Speciálním způsobem výroby tohoto katalytického systému se podstatně redukuje sklon ke koksování.

45 Podstata vynálezu

Úlohou vynálezu je nalézt katalyzátor, který je nejen dostatečně aktivní, aby se dosáhlo vysokého výtěžku Co a H_2 při zabránění, zejména při dostatečně dlouhých časech, nepřipustnému silnému koksování, ale zůstává také dlouhou dobu aktivní i když nasazená množství CO_2 a CH_4 leží relativně blízko stechiometrických hodnot a poměr CO_2/CH_4 (mol) činí také asi 1. Použití vodní páry během reakce je třeba pokud možno vyloučit.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je použití katalyzátoru, sestávajícího z oxidového nosiče a 0,1 až 7,0 % hmotnostních povlaku z alespoň jednoho kovu ze skupiny, tvořené platinou, niklem, palladiem a kobaltem, s tím,

- 5 - že nosič je tvořen z nejméně 80 % hmotnostních, výhodně nejméně 90 % hmotnostních z oxidu zirkoničitého, který byl před nanesením povlaku kalcinován při teplotě maximálně 670 °C,
- že nosič byl tepelně stabilizován příměsí podílu 0,5 až 10 % molových jednoho nebo více oxidů prvků ze skupiny, zahrnující yttrium, lanthan, hliník, vápník, cer a křemík a

10

- že povlak byl nanesen suchou impregnací nebo mokrou impregnací čistě fyzikální cestou adsorpcí potahové látky ve formě komplexní sloučeniny v rozpouštědle a následujícím odpařením rozpouštědla, přičemž získaný materiál byl potom kalcinován při teplotě maximálně 650 °C,

15

pro výrobu syntézního plynu reakcí oxidu uhlíčitěho a methanu a/nebo jiného lehkého uhlovodíku.

Výhodně je povrstvení tvořeno platinou a činí 0,1 až 5 % hmotnostních, obzvláště 0,1 až 2 % hmotnostní hotového katalyzátoru.

20

Dále je výhodné, když povrstvení je tvořeno niklem a činí 0,5 až 5 % hmotnostních, nebo sestává alespoň z platiny a niklu, přičemž množství platiny činí 0,1 až 2 % hmotnostní a množství niklu 2 až 5 % hmotnostních.

25

Povrstvení může také výhodně sestávat z platiny a palladia.

V pokusech vykazuje katalyzátor z Ni (5 % hmotn.), který byl nanesen na gama- Al_2O_3 jako nosič, velmi dobrou katalytickou účinnost, která vede k poměru konverze v blízkosti termodynamické rovnováhy při dané teplotě. Při např. 500 °C se však katalyzátor během krátké doby deaktivoval koksováním. Oproti tomu nevykázal odpovídající Ni katalyzátor na bázi gama- Al_2O_3 sice žádné koksování, které by stálo za zmínku, byl však podstatně méně účinný, protože umožnil konverzní poměr pouze v rozsahu 20 % hodnoty odpovídající termodynamické rovnováhy při dané teplotě. Opět dobré výsledky se zřetelem na svoji aktivitu vykázal katalyzátor z Pt (2 % hmotn.), který byl popřípadě nanesen na matrici Al_2O_3 . Konverzní poměr pro CH_4 byl s 90 % při reakční teplotě 650 °C sice příliš vysoký (v literatuře se uvádí poměr konverze 100 % pro teplotu 850 °C (srovnej A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide, Nature, sv.352, 18.července 1991), ale již po 8 hodinách doby použití musela být provedena deaktivace katalyzátoru. Totéž také platí pro katalyzátory na bázi SiO_2 -matric.

40

Proto bylo zcela překvapující, že v pokusech mohla být prokázána vynikající vhodnost zejména Ni- a Pt-katalyzátorů na bázi tepelně stabilizované ZrO_2 -matrice. Tyto katalyzátory mohly poskytovat nejen uspokojivou hodnotu aktivity, ale vykazovaly současně také dlouhodobou odolnost vůči deaktivaci koksováním, aniž by bylo nutno používat vodní páru. 5% Ni/ ZrO_2 -katalyzátor tak umožnil CH_4 -konverzní poměr asi 50 % hodnoty termodynamické rovnováhy při dané teplotě a nevykázal například při 500 °C po delší dobu žádné významné koksování. Významně lepší, blízko termodynamických rovnovážných hodnot ležící CH_4 -konverzní poměry (při 650 °C například 90 %) se získají pro 2% Pt/ ZrO_2 -katalyzátor s pevným ložem, kde CO_2 -konverzní poměr činí 55 % a selektivita pro CO 100 %. Po 100 hodinách provozu nebylo zjištěno žádné pozorovatelné koksování.

50

Vynález ukazuje, že zejména Pt- a Ni-katalyzátory na tepelně stabilizovaných nosičích převážně ze ZrO_2 (zejména 80 % hmotn., výhodně 90 % hmotn.) nejen poskytují dobrou aktivitu, ale

současne také vykazují vynikající odolnost proti deaktivaci koksováním. Hmotnostní podíl povrstvení může být ohraničen na max. 7 %. U Pt-katalyzátorů by mělo povrstvení činit hmotnostní podíl 0,1 až 5 %, výhodně 0,1 až 2,0 %. U Ni-katalyzátorů leží hmotnostní podíl výhodně mezi 0,5 až 5,0 %. Na nosič může být také naneseno více katalyzátorových látek (také jiné prvky VIII. skupiny periodického systému, např. Pd, Co). Zvláště vhodná jsou například 0,1 až 2,0 hmotn. % Pt ve spojení se 2 až 5 % hmotn. Ni. Vhodná je také kombinace Pt a Pd.

Rozhodujícím pro vynález je použití nosičového materiálu, který je složen převážně ze ZrO_2 . Chemicky čistý ZrO_2 vykazuje však při teplotách nad 600 °C nežádoucí silný sklon k sintrování. Nosičový materiál se proto tepelně stabilizuje přimísením 0,5 až 10 mol. % doprovodných látek ve formě jednoho nebo více oxidů prvků Y, La, Ce, Si, Ca nebo Al, to znamená, že jeho sklon k sintrování je při uvedených teplotách nasazení odbourán. Překvapivě se přítomností Y, La nebo Ce v nosiči také ještě zlepší účinnost katalyzátoru.

Výroba katalyzátoru se provádí tím způsobem, že se ZrO_2 nejprve kalcinuje při max. 670 °C a smísí s tepelným stabilizátorem (např. Y_2O_3), aby se získal nosičový materiál. Nanesení katalyticky účinné povrstvující látky se provede čistě fyzikálním způsobem podle známé metody suché impregnace nebo mokré impregnace. Přitom probíhá adsorpce povrstvovací látky, nacházející se v rozpouštědle jako komplexní sloučenina. Potom se rozpouštědlo odstraní (např. tepelným sušením za podtlaku). Takto získaný katalyzátorový materiál se pak znovu kalcinuje maximálně při 800 °C.

Výroba CO/H_2 -syntézního plynu se provádí za použití katalyzátoru podle vynálezu při teplotách 400 až 900 °C, výhodně při 700 až 900 °C. Tlak při reakci může činit 1 až 30 bar a výhodně činí 10 až 20 bar. Použitá množství CO_2 a CH_4 by měla být vzájemně ustavena tak, že molární hmotnostní poměr CO_2/CH_4 leží mezi 0,5 a 4, přičemž je rozsah mezi 0,5 až 1,5 a zejména hodnota 1 považována za zvláště vhodnou. Použití vodní páry ke snížení sklonu ke koksování není potřebné.

Následujícími příklady bude vynález blíže vysvětlen. Jako kriteria účinnosti jsou použity konverzní poměry pro CO_2 a CH_4 jakož i CO-výtěžek a CO-selektivita. Tyto hodnoty jsou definovány takto:

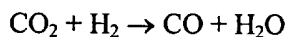
$$CO_2\text{-konverzní poměr} = \left| 1 - \frac{\text{mol } CO_2 \text{ v produktu}}{\text{mol } CO_2 \text{ v použitém materiálu}} \right| \times 100 \%$$

$$CH_4\text{-konverzní poměr} = \left| 1 - \frac{\text{mol } CO_2 \text{ v produktu}}{\text{mol } CO_2 \text{ v použitém materiálu}} \right| \times 100 \%$$

$$CO\text{-selektivita} = \left| 1 - \frac{\text{mol } CO_2 \text{ v produktu}}{\text{mol } CO_2 \text{ v použitém materiálu}} \right| \times 100 \%$$

$$CO\text{-výtěžek} = \left| 1 - \frac{\text{mol } CH_4 + \text{mol } CO_2 \text{ v produktu}}{\text{mol } CH_4 + \text{mol } CO_2 \text{ v použ. mater.}} \right| \times CO\text{-selektivita} \%$$

Je třeba uvést, že v následujících výsledcích měření se konverzní poměry pro CO₂ a CH₄ za různých podmínek nerovnájí 1:1, jak by bylo možno očekávat na základě pouhého výpočtu pro reakční rovnici CO₂/CH₄. Je tomu tak proto, že navíc také probíhá následující vedlejší reakce, která sice nevede k objevení se koksování, ale zvyšuje podíl zreagovaného CO₂ ve prospěch CO:



Popis obrázků na připojených výkresech

Obr. 1 až 6 představují grafické znázornění konverzních poměrů pro CO₂ a CH₄ jakož i CO-výtěžek za rozdílných podmínek pokusu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Mokrou impregnační metodou (incipient wetness method) se vyrobí katalyzátor. Za tím účelem se kalcinuje 5 g monoklonického ZrO₂ při 650 °C 15 hodin na vzduchu, tepelně se stabilizuje, slisuje na pelety a pak se rozmělní na zrnění 0,3 až 0,5 mm. Tento materiál má BET-povrch 33 m²/g a objem pórů 0,17 cm³/g. Materiál se pak zpracuje s 5 cm³ vodného H₂PtCl₄ x H₂O roztoku (0,02 g Pt/cm³) v rotační odparce při 60 °C. Potom se katalyzátor suší při 110 °C 4 hodiny a pak ještě 15 hodin kalcinuje při 650 °C.

V pokusné řadě se zkouší 300 mg (0,8 cm³) tohoto zrnitého katalyzátoru při průtoku zaváděného plynu 170 cm³/min v teplotním rozsahu asi 400 až 620 °C. Zaváděný plyn měl poměr CH₄/CO₂ 1:3,9 a procházel pevným ložem katalyzátoru ve směru zdola nahoru. Složení získaného produktu bylo jako i v následujících příkladech stanovováno plynovým chromatografem s kolonou s aktivním uhlím. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1. Nad 560 °C se získávají velmi dobré konverzní poměry pro CH₄. Pozoruhodné je, že selektivita pro CO přitom prakticky činí 100 %. Tento účinek se také nepřímo zobrazuje na obr. 1, který poskytuje při teplotě 611 °C vývoj konverzních poměrů pro CO₂ a CH₄ jakož i výtěžek CO v delším časovém prostoru. Je výrazně zřetelné, že účinnost katalyzátoru i po 500 hodinách provozu má ještě velmi vysokou hodnotu. Například konverzní poměr pro CH₄ se mění z asi 62 % na začátku na asi 57 %. To znamená, že koksování i v nejhorším případě zůstává velmi nízké.

Tabulka 1

Teplota °C	398	432	473	492	511	524	546	565	611	620
CO ₂ konv. (%)	2,07	3,71	7,55	9,21	11,33	14,36	17,56	20,29	27,76	29,64
CH ₄ konv. (%)	3,11	5,67	13,98	18,54	23,27	29,04	35,90	42,74	61,65	66,70
CO (%)	2,28	4,11	8,87	11,59	13,78	17,34	21,30	24,87	34,68	37,36

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se vyrobí Pt-katalyzátor, který jako nosič obsahuje ZrO₂-Y₂O₃, přičemž ZrO₂ obsahuje 3 mol.% Y₂O. Tento katalyzátor se testuje za stejných podmínek jako v příkladu 1 a poskytuje výsledky uvedené v tabulce 2. Zejména u teplot nad 560 °C se

získají vzhledem ke konverznímu poměru CO₂ a výtěžku CO ještě o něco lepší výsledky než v prvním příkladu.

5 Tabulka 2

Teplota °C	408	444	470	498	524	553	572	596
CO ₂ konv. (%)	4,05	4,36	6,27	7,80	11,89	17,92	23,04	28,50
CH ₄ konv. (%)	6,65	7,38	9,30	17,49	23,07	30,04	39,16	49,14
CO (%)	4,67	5,54	6,53	10,12	14,56	20,82	26,90	33,44

Příklad 3

10

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se vyrobí Pt-katalyzátor, který jako nosič obsahuje ZrO₂-La₂O₃, přičemž ZrO₂ obsahuje 3 mol.% La₂O₃. Tento katalyzátor se testuje za stejných podmínek jako v příkladu 1 a poskytuje výsledky uvedené v tabulce 3. Tento katalyzátor poskytuje ve všech teplotních oblastech a s ohledem na CO₂ konverzní poměr a CO-výtěžek ještě výrazně

15

lepší výsledky než v prvním příkladu.

Tabulka 3

Teplota °C	402	402	440	475	506	525	562	590	613
CO ₂ konv. (%)	5,18	4,23	9,85	15,59	19,78	25,23	30,52	36,53	40,49
CH ₄ konv. (%)	7,19	8,14	13,71	22,27	31,05	40,91	51,32	62,91	70,34
CO (%)	5,65	5,13	10,74	17,14	22,39	28,86	35,33	42,64	47,40

20

Příklad 4

V dalším pokuse se dále mění podmínky z prvního příkladu tak, že výchozí materiál vykazuje poměr CH₄/CO₂ na 1:2,16. Protože se přitom zvýší podíl CH₄ ve výchozím materiálu, mělo by toto nutně vést k odpovídajícímu snížení CH₄-konverzního poměru. Bylo však zjištěno, že CO₂-konverzní poměr a také CO-výtěžek leží v celé teplotní oblasti výrazně nad příslušnými hodnotami z příkladu 1, jak ukazují naměřené hodnoty v tabulce 4.

30

Tabulka 4

Teplota °C	399	432	473	491	506	529	547	561
CO ₂ konv. (%)	2,53	5,80	9,22	11,78	14,47	17,76	20,54	23,68
CH ₄ konv. (%)	2,37	5,87	10,23	13,34	16,67	20,93	25,41	29,36
CO (%)	2,48	5,83	9,54	12,28	15,18	18,77	22,09	25,64

35 Příklad 5

Tabulka 5 uvádí výsledky pokusu, které byly získány s katalyzátorem z příkladu 1 pro výchozí materiál s poměrem CH₄/CO₂ 1:1,09, který prakticky odpovídá stechiometrickému poměru. Hodnota CH₄-konverzního poměru a CO-výtěžky jsou ještě lepší než v příkladu 4.

40

Tabulka 5

Teplota °C	397	432	467	488	503	520	538	555	596
CO ₂ konv. (%)	3,67	6,45	13,23	16,65	19,78	22,39	27,54	31,84	45,8
CH ₄ konv. (%)	1,79	3,23	7,97	10,41	12,74	14,80	18,68	22,19	34,7
CO (%)	2,77	4,90	10,71	13,66	16,41	18,75	23,29	27,21	40,5

5

Příklad 6

Metodou suché impregnace (dry impregnation method) se vyrobí jiný katalyzátor. 4 g monoklinického ZrO₂ se tepelně stabilizuje kalcinací při 650 °C 15 hodin na vzduchu, slisuje se na pelety a potom se rozmělní na zrna o velikosti 0,3 až 0,6 mm. Tento materiál měl BET-povrch 33 m²/g a objem pórů 0,17 cm³/g. Materiál se pak zpracuje s 1,74 cm³ vodného roztoku Ni(NO₃)₂ x H₂O (2 mol/dm³) v rotační odparce. Potom se katalyzátor suší při 120 °C 4 hodiny a pak ještě 19 hodin kalcinuje při 650 °C.

Tímto způsobem se získá katalyzátor o 5 % hmotn. Ni/ZrO₂, z něž bylo zkoušeno 300 mg (0,8 cm³) při průtoku zaváděného plynu 170 cm³/min při teplotě mezi asi 400 až 620 °C. Zaváděný plyn měl poměr CH₄/CO₂ 1:3,9 a proudil pevným ložem katalyzátoru zdola nahoru. Složení získaného produktu bylo sledováno pomocí plynového chromatografu s kolonou s aktivním uhlím. Získány byly hodnoty uvedené v tabulce 6. Až do teplot v oblasti asi 540 až 550 °C tento katalyzátor, jak ve zřejmé ze srovnání s tabulkou 1, ve srovnání s prvním příkladem, pokud jde o účinnost tento mírně převyšuje. Při vyšších teplotách se však poměry obracejí. Doba životnosti za uvedených podmínek při pokusné teplotě 601 °C výsledek uvedený na obr. 2. Dosažené konverzní poměry pro CO₂ a CH₄ jakož i výtěžek CO sice se stoupající dobou pokusu klesají, ale vykazují také ještě po 50 hodinách provozu velmi vysokou hodnotu. To znamená, že nedochází k žádnému podstatnému koksování a selektivita pro CO leží blízko 100 %.

Tabulka 6

Teplota °C	400	433	475	493	513	531	554	574	616
CO ₂ konv. (%)	2,85	6,23	8,33	11,07	13,78	16,23	18,13	20,84	25,89
CH ₄ konv. (%)	7,55	11,23	17,84	22,84	27,68	32,46	37,20	43,44	58,12
CO (%)	3,84	7,25	10,25	13,48	16,63	19,55	22,03	25,46	32,47

30

Příklad 7

Katalyzátor podle příkladu 6 se zkouší také za podmínek, kdy poměr CH₄/CO₂ v zaváděném plynu činí 1 : 1,09. Přitom katalyzátor vykazuje, jak je zřejmé z tabulky 7, ve srovnání s tabulkou 6 až do asi 460 °C lepší výsledky než předtím. Ovšem při ještě vyšších teplotách dochází k nežádoucímu zakoksování. Tento vliv by prakticky mohl být úplně odstraněn u Pt-ZrO₂ katalyzátoru. Je však nutno uvést, že přes toto probíhající zakoksování při vyšších teplotách Ni-ZrO₂-katalyzátor stále ještě vykazuje lepší stabilitní poměry než například Ni-katalyzátor na Al₂O₃-nosiči, který se ještě značně rychleji deaktivuje.

40

Tabulka 7

Teplota °C	399	420	438	459
CO ₂ konv. (%)	4,97	6,27	9,15	11,92
CH ₄ konv. (%)	3,21	4,19	6,41	9,09
CO (%)	4,13	5,27	7,84	10,51

5 Srovnávací příklad 1

Podobně jako v příkladu 1 se vyrobí uvedený Pt-katalyzátor. Místo ZrO₂ se použije 5 g -Al₂O₃ a stejným způsobem se zpracuje na zrnitý nosičový materiál o velikosti zrna 0,3 až 0,6 mm. Tento materiál měl se 103 m²/g výrazně větší BET-povrch a s 0,04 cm³/g podstatně menší objem pórů. Povrstvení katalyzátoru se provedlo přesně jako v tomto příkladu a vedlo k 1 % Pt/- Al₂O₃ katalyzátoru. Za stejných pokusných podmínek jako v příkladu 1 se získaly hodnoty uvedené v tabulce 8. Tyto ukazují účinnost vyšší než účinnost uvedená v tabulce 1 z příkladu 1. Je ale zřejmé, že tento katalyzátor se inaktivuje za kratší dobu koksováním. Toto je zřejmé z obrázků 3, 4 a 5, které představují konverzní poměry CO₂ a CH₄ popř. výtěžek CO v závislosti na teplotě pro první a jedině jeden druhý teplotní cyklus. Z toho je zřejmé, že tento katalyzátor je již v průběhu jediného teplotního cyklu již v teplotní oblasti asi 600 °C prakticky plně deaktivován a tak k nepotřebě.

20 Tabulka 8

Teplota °C	400	421	445	465	489	512	533	555
CO ₂ konv. (%)	3,39	6,13	8,88	12,01	15,85	20,23	24,85	29,75
CH ₄ konv. (%)	7,39	10,13	14,63	20,56	28,17	36,95	46,53	57,09
CO (%)	4,17	6,91	10,00	13,68	18,25	23,49	29,08	35,08

Srovnávací příklad 2

25

Nejprve se vyrobí stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 1 nosičový materiál z 5 g gama-Al₂O₃ s velikostí zrna 0,3 až 0,6 mm. Tento materiál se pak zpracuje s 10 cm³ vodného roztoku Ni(NO₃) x 6H₂O při 60 °C v rotační odparce, pro získání 10% hmotn. Ni/gama-Al₂O₃-katalyzátoru. Po impregnaci se katalyzátor suší jako v příkladu 1 4 hodiny při 110 °C a pak se 15 hodin kalcinuje při 650 °C. Z obr. 6 jsou zřejmé výsledky pro CO₂-, CH₄-konverzní poměry a CO-výtěžek pro první teplotní cyklus. Při teplotách asi 500 °C se již v tomto prvním cyklu objevuje výrazná deaktivace, takže tento Ni-katalyzátor není pro praktický provoz použitelný.

30

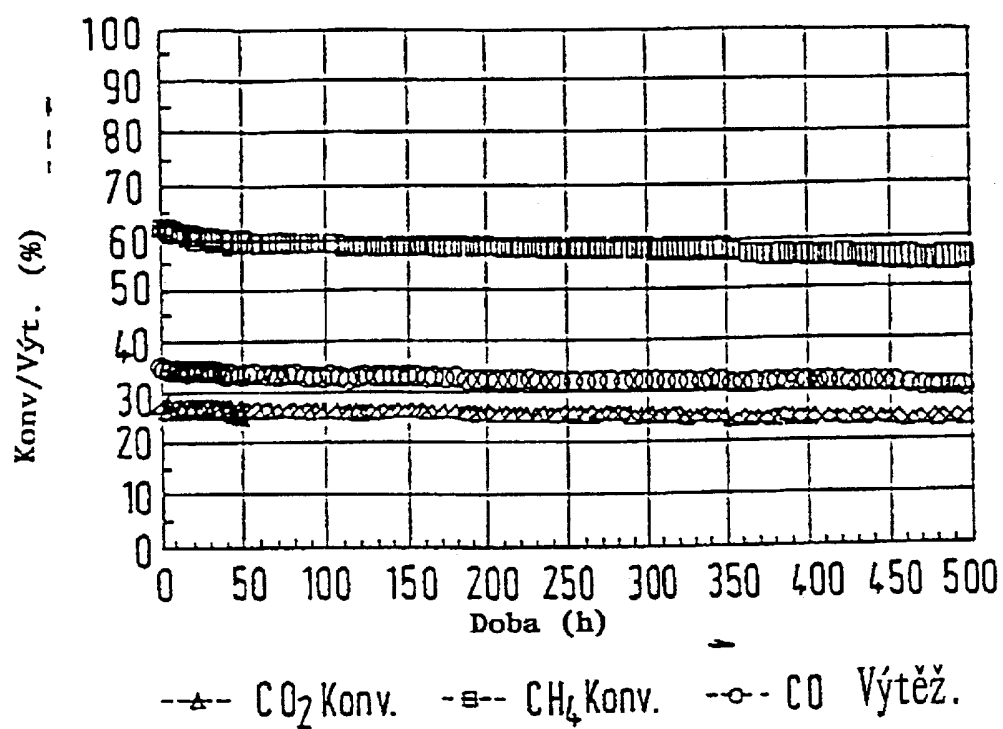
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5
1. Použití katalyzátoru, sestávajícího z oxidového nosiče a 0,1 až 7,0 % hmotnostních povlaku z alespoň jednoho kovu ze skupiny, tvořené platinou, niklem, palladiem a kobaltem, s tím,
- 10 - že nosič je tvořen z nejméně 80 % hmotnostních, výhodně nejméně 90 % hmotnostních z oxidu zirkoničitého, který byl před nanesením povlaku kalcinován při teplotě maximálně 670 °C,
- že nosič byl tepelně stabilizován příměsí podílu 0,5 až 10 % molových jednoho nebo více oxidů prvků ze skupiny, zahrnující yttrium, lanthan, hliník, vápník, cer a křemík a
- 15 - že povlak byl nanesen suchou impregnací nebo mokrou impregnací nosiče adsorpcí potahové látky ve formě komplexní sloučeniny v rozpouštědle a následujícím odpařením rozpouštědla, přičemž získaný materiál byl potom kalcinován při teplotě maximálně 650 °C.
- 20 pro výrobu syntézního plynu reakcí oxidu uhličitého a methanu a/nebo jiného lehkého uhlovodíku.
2. Použití podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povlak je tvořen platinou a činí 0,1 až 5 % hmotnostních hotového katalyzátoru.
- 25 3. Použití podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povlak činí 0,1 až 2 % hmotnostní.
4. Použití podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povlak je tvořen niklem a činí 0,5 až 5 % hmotnostních.
- 30 5. Použití podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povlak sestává alespoň z platiny a niklu.
- 35 6. Použití podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že množství platiny činí 0,1 až 2 % hmotnostní a množství niklu 2 až 5 % hmotnostních.
7. Použití podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povlak sestává alespoň z platiny a palladia.
- 40

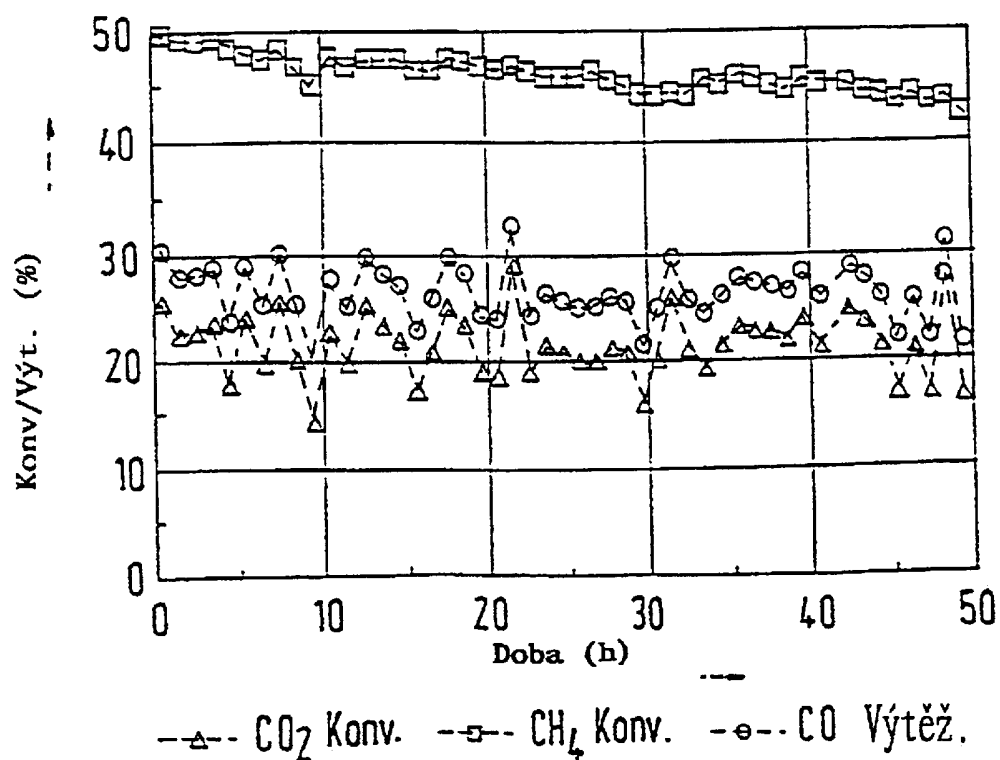
3 výkresy

45

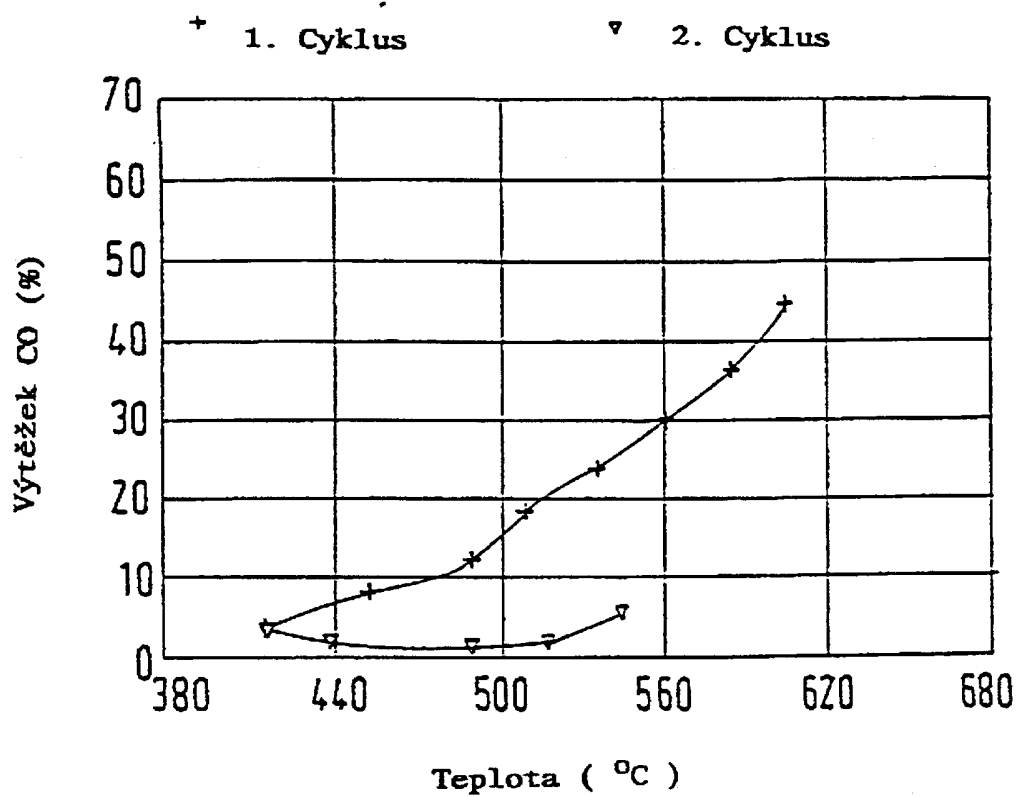
OBR. 1



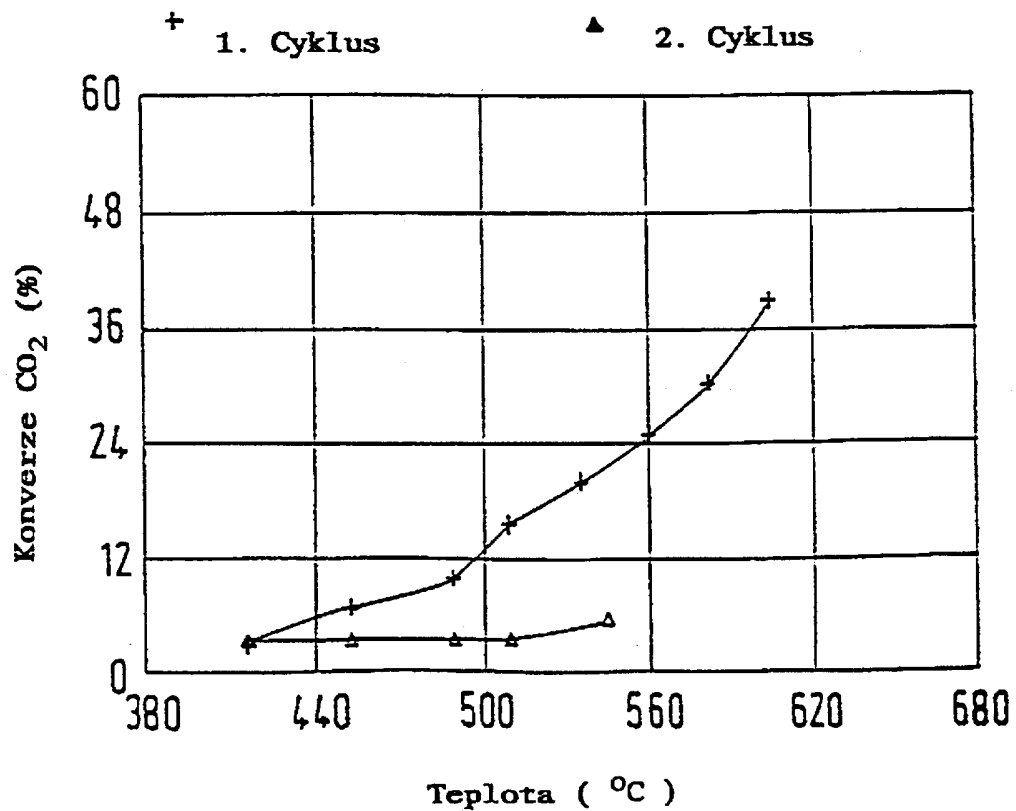
OBR. 2



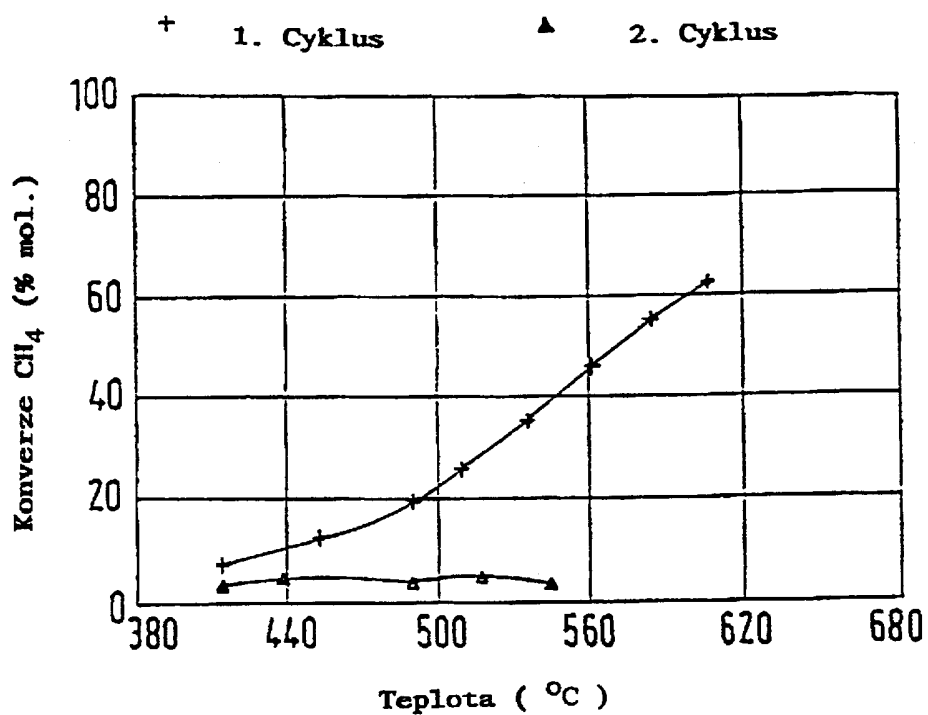
OBR. 3



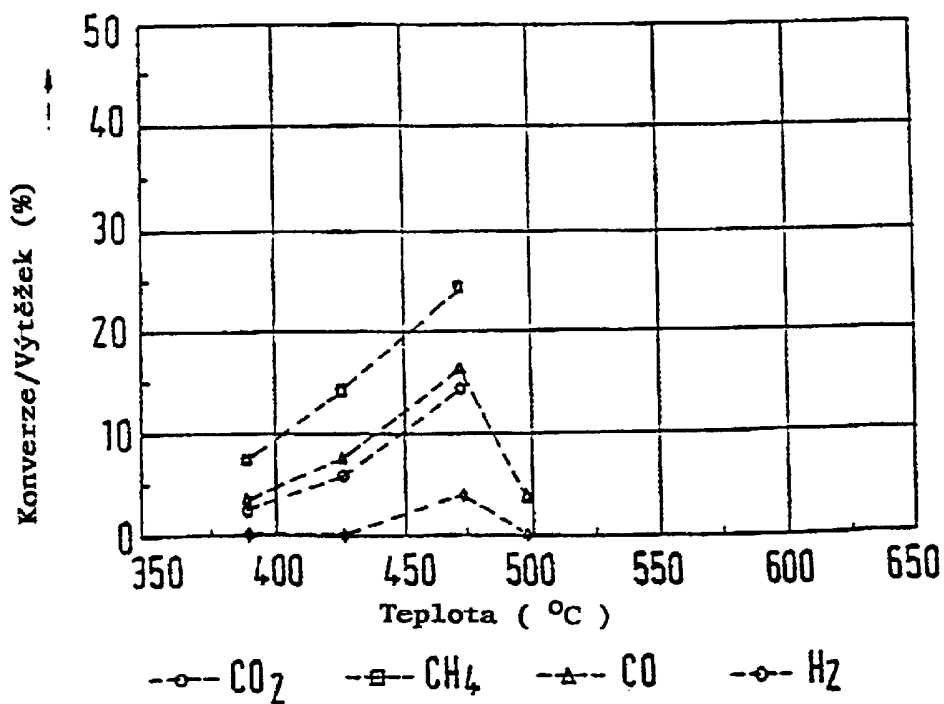
OBR. 4



OBR. 5



OBR. 6



Konec dokumentu